

Umlagerungsreaktionen bei intramolekularen elektrophilen Cyclisierungen in der Triphenylmethan-Reihe

Dieter Hellwinkel*, Gerhard Aulmich und Werner Warth

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 22. Januar 1980

Die mit Säuren oder Acetylbromid katalysierten Cyclisierungen von 1,3-Dihydro-1-(4-methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-1-[2-(1-methylethenyl)phenyl]isobenzofuran (**2a**) und seinem 2-Methoxyphenyl-Analogon **2c** führen über „Ipsso“-Attacken zu den umgelagerten Spiroderivaten **3b** bzw. **3b'**. Nur das entsprechende 3-Methoxyphenyl-Derivat **2b** cyclisiert gerüstkonform zu einem Gemisch der Spiroverbindungen **3b** und **3b'**. Deren Spaltung mit Lithium in Tetrahydrofuran liefert die Carbinole **4b** und **4b'**, die mit $ZnCl_2/HCl$ zum gleichen 9,13b-Dihydro-6-methoxy-5,5,9,9-tetramethyl-5*H*-naphth[3,2,1-*de*]anthracen (**5b**) cyclisiert werden. Behandlung von **5b** mit $AlCl_3$ in Benzol führt über Ringspaltungs- und erneute Ringschlußreaktionen zum 2-Methoxy-Isomeren **5b'**. Die dynamische Stereochemie von **5b** und **5b'** und deren Derivaten entspricht der der bereits früher untersuchten Grundkörper dieser Reihe, ist hier aber durch das Vorliegen zweier rasch äquilibrierender diastereomerer Racemate charakterisiert.

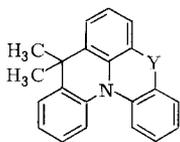
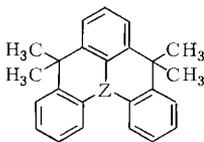
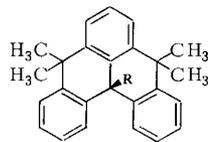
Rearrangement Reactions in Intramolecular Electrophilic Cyclizations in the Triphenylmethane Series

Acid or acetyl bromide catalyzed cyclizations of 1,3-dihydro-1-(4-methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-1-[2-(1-methylethenyl)phenyl]isobenzofuran (**2a**) and its 3-methoxyphenyl analog **2c** lead via "ipso" attack to the rearranged spiro derivatives **3b** and **3b'**. Only the corresponding 3-methoxyphenyl derivative **2b** cyclizes in a skeletal conforming way to a mixture of the spiro compounds **3b** and **3b'**. Cleavage of these with lithium in tetrahydrofuran yields the carbinols **4b** and **4b'** which are cyclized with $ZnCl_2/HCl$ to the same 9,13b-dihydro-6-methoxy-5,5,9,9-tetramethyl-5*H*-naphth[3,2,1-*de*]anthracene (**5b**). Treatment of **5b** with $AlCl_3$ in benzene leads through ring-cleavage and reclosure reactions to the 2-methoxy isomer **5b'**. The dynamic stereochemistry of **5b** and **5b'** and their derivatives corresponds to that of the parent compounds of this series, already investigated earlier, and is here characterized by the occurrence of two rapidly equilibrating diastereomeric racemates.

Die systematische Untersuchung einer Reihe von doppelt verbrückten Triphenylamin-^{1,2)} bzw. Triphenylmethan-Derivaten³⁾ der Typen **A** und **B** hatte ergeben, daß hier im Grundzustand tetrahelicenartig verdrillte chirale Strukturen mit planarem Zentrum vorliegen⁴⁾, die in Lösung – registrierbar mit der DNMR-Methode – mehr oder weniger rasch über planare Übergangszustände racemisieren.

Auch die Triphenylmethan-Abkömmlinge **C** mit inhärent pyramidalem Kohlenstoff-Zentrum bilden wegen räumlicher Überbesetzung chirale Konformationen aus, deren Racemisierungen jedoch unter Beibehaltung der bezüglich des Zentrums pyramidalen

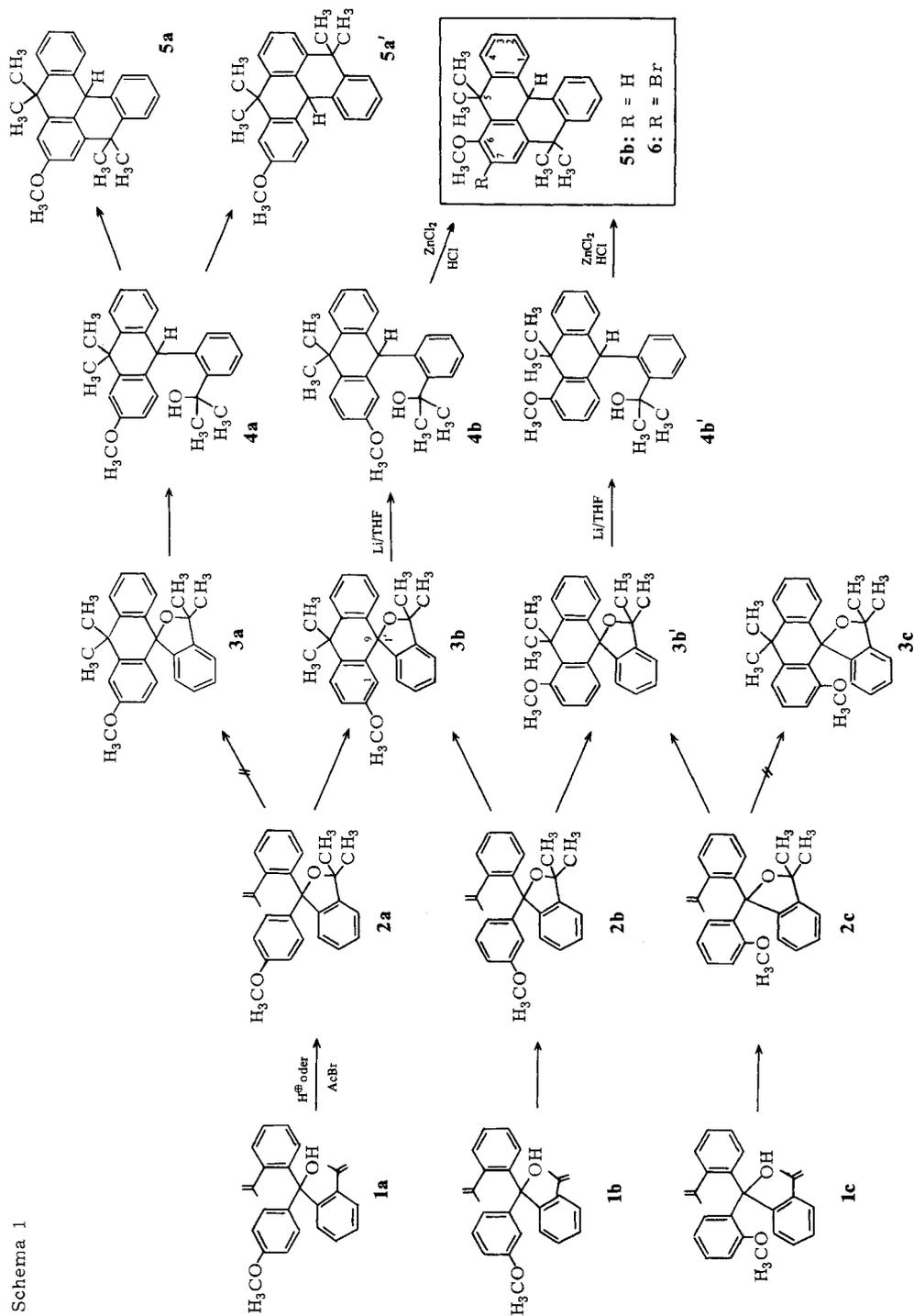
Molekülstruktur erfolgen müssen⁵⁾. Röntgenstrukturuntersuchungen haben mittlerweile bestätigt, daß die Verbindungen **C** (R = H bzw. CH₃) jeweils zwei um unterschiedliche Beträge gegen die Pyramidenbasis abgewinkelte Dihydroanthracen-Boote aufweisen⁶⁾. Um den gezielten Zugang zu substituierten Derivaten des Verbindungstyps **C** zu erschließen, mußten wir eine möglichst fungible Schutzgruppe einplanen, die insbesondere auch den harten Anforderungen des vielstufigen Synthesewegs⁵⁾ gewachsen war. Als solche kam in erster Linie die Methoxygruppe in Frage, die normalerweise gegenüber elektrophilen und nucleophilen Agentien recht beständig ist, unter verschärften Bedingungen jedoch leicht stufenweise abgewandelt werden kann.

**A**Y = C(CH₃)₂, CO, O u. a.**B**Z = C[⊕], C[⊖], C[•]**C**

R = H, Alkyl, OR'

Das vollständige Konzept zur Synthese der verschiedenen Methoxyderivate des Verbindungstyps **C** ist in Schema 1 skizziert; späteren tatsächlichen und unerwarteten Entwicklungen und Erweiterungen ist darin bereits Rechnung getragen.

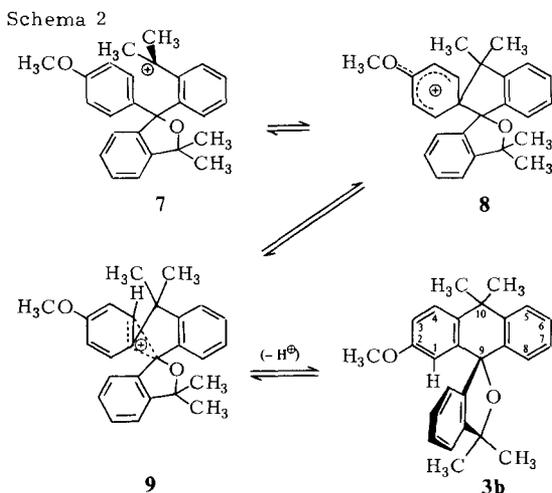
Präparativ interessant ist, daß die Cyclisierungen der aus 2-Isopropenylphenyllithium und *o*-, *m*-, sowie *p*-Methoxybenzoesäureester zugänglichen Edukte **1a** – **c** nur bei Verwendung von Acetylbromid gute Ausbeuten lieferten, wobei bei höheren Temperaturen (50°C) immer gleich die Spiroderivate **3b**, **b'** entstanden. Bei gerüstkonformem Reaktionsverlauf hätte demnach aus dem *p*-Methoxy-Edukt **1a** über die Zwischenstufen **2a**, **3a** und **4a** das 7-Methoxynaphthantracen **5a** oder allenfalls – bei Zweitcyclisierung der Zwischenstufe **4a** über die unsubstituierte Seite des Dihydroanthracen-Systems – dessen 3-Methoxy-Analogon **5a'** entstehen sollen. Da aber die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten des erhaltenen Produkts sowie einiger seiner Derivate nicht mit diesen Konstitutionsvorschlägen vereinbar waren, mußte die Synthese irgendwie aus dem Ruder gelaufen sein. Ohne auf Details einzugehen⁷⁾ sei hier nur resümiert, daß es uns erst nach vielen Irrwegen und insbesondere unter Einbeziehung wohlauflösender 300-MHz-¹H-NMR-Spektren gelang, die Abweichung vom „formalen“ Syntheseweg in einer sehr frühen Etappe der Reaktionsfolge zu lokalisieren. Danach wird bereits bei der Cyclisierung des intermediären Isobenzofurans **2a** nicht das gerüstkonforme Spiroderivat **3a**, sondern das umgelagerte **3b** gebildet. Hauptindiz hierfür ist in verschiedenen ¹H-NMR-Spektren das sehr stark abgeschirmte Dublett-Signal von 1-H (*J* = 2.7 Hz), das mit δ = 6.38 um fast 1 ppm gegenüber den normalen Aromatenprotonen nach höherer Resonanzfeldstärke verschoben ist. Eine solche extreme Hochfeldverschiebung kann nur aus der vereinten Wirkung mindestens zweier Effekte resultieren. Als solche kommen hier die abschirmende Wirkung der Methoxygruppe auf *ortho*- und *para*-ständige Protonen (Δδ = 0.4–0.5 ppm)⁸⁾ sowie der ebenfalls abschirmende Anisotropie-Effekt (Δδ = 0.5 ppm)⁹⁾ der vertikal zum Dihydroanthracen-Teil angeordneten Phenylgruppe des Isobenzofuran-Molekülteils in Frage. Mit Hilfe vielfältiger



Schema 1

Entkopplungsexperimente im 300-MHz- ^1H -NMR-Spektrum konnten auch die Signale der übrigen Aromatenprotonen zugeordnet werden (s. exp. Teil).

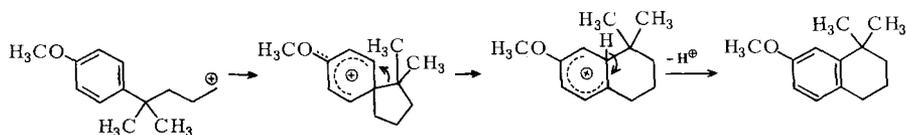
Wie kam es nun aber zur Bildung des umgelagerten Produktes **3b**? Nach den elementaren Regeln der elektrophilen aromatischen Substitution¹⁰) aktiviert die Methoxygruppe vor allem *ortho*- und *para*-Positionen für derartige Reaktionen. Wegen der besetzten *para*-Position muß es daher bei der protonenkatalysierten Weitercyclisierung von **2a** (über **7**) zwangsläufig zu einem „Ipso“-Angriff¹¹) kommen, der zunächst zur Dispiro-Zwischenstufe **8** führt.



Im nun folgenden Umlagerungsschritt wird dasjenige Kohlenstoffatom bevorzugt wandern, das der Carbenium-verbrückten π -Komplex-Zwischenstufe¹²) am ehesten gerecht wird. Dies ist sicher das zentrale, da hier die latente Carbeniumfunktion durch zwei Phenylreste und einen Sauerstoff-Substituenten begünstigt ist.

Ähnliche Reaktionsschritte sind für die sogenannte Spirodien- bzw. Spirodienon-Umlagerung¹³), Dienol-Phenol-Umlagerung^{14,15}) und Dienol-Benzol-Umlagerung¹⁶) charakteristisch. Eine direkte Analogie für unsere Umlagerung findet sich bei *Winstein*, der bei der Formolyse von 4-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-1-pentanol-4-brombenzolsulfonat die überwiegende Bildung des umgelagerten 1,2,3,4-Tetrahydro-7-methoxy-1,1-dimethylnaphthalins beobachtete¹⁷). Auch hier wird primärer Angriff zum Spirokation postuliert, worauf 1,2-Wanderung des höchstsubstituierten (latenten) Carbenium-Zentrums erfolgt.

Schema 3



In völlig analoger Weise wird aus dem *o*-Methoxy-Edukt **1c** nicht das gerüstkonformere Spiroderivat **3c**, sondern das umgelagerte **3b'** erhalten. Nur das *m*-Methoxy-Edukt **1b** kann „normal“ cyclisieren und liefert dementsprechend tatsächlich ein Ge-

misch der beiden Spiroderivate **3b** und **3b'**¹⁸). Deren Spaltung mit Lithium in Tetrahydrofuran führt dann zu den im Zentrum hydrierten Alkoholen **4b**, **b'**, die mit ZnCl_2/HCl in Diethylether zum gleichen Naphthanthracen **5b** cyclisiert werden. Auch bei **5b** war das $^1\text{H-NMR}$ -Signal des durch die 6-Methoxygruppe charakteristisch abgeschirmten Protons 7-H ($\delta = 6.8$, d, $J = 8.7$ Hz) Angelpunkt der Konstitutionsermittlung. Im 300-MHz-Spektrum konnten zwar alle aromatischen Protonen gut getrennt beobachtet werden, sicher zuordnen ließ sich jedoch nur noch das Signal des mit 7-H koppelnden Protons 8-H ($\delta = 7.41$, d, $J = 8.6$ Hz) (Entkopplungsexperiment). Eine weitere Bestätigung für den Gerüsttyp **5b** lieferte die Bromierung zu **6**, bei welchem erwartungsgemäß das 7-H-Signal verschwunden ist und das 8-H-Signal, jetzt als Singulett, bei niedrigerem Feld ($\Delta\delta = 0.23$ ppm) erscheint.

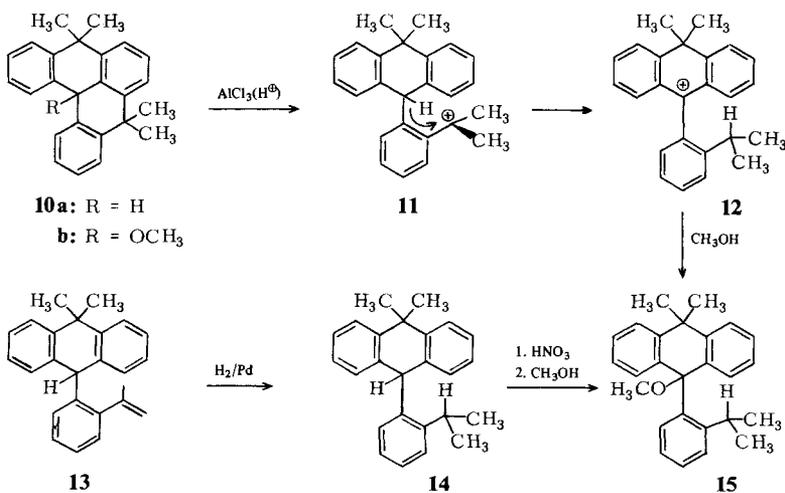
Bereits bei der Cyclisierung von **4b** mit ZnCl_2/HCl waren etwa 5% eines zu **5b** isomeren Produkts erhalten worden, dessen Konstitutionsermittlung sich zunächst noch viel schwieriger und widersprüchlicher als die von **5b** gestaltete. Erst nachdem durch (irreversible) Umlagerung von **5b** mit AlCl_3 in Benzol größere Mengen an **5b'** zugänglich geworden waren, konnte auch dieses Problem gelöst werden. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigte **5b'** (im Gegensatz zu **5b**) bei niedrigen Temperaturen (im 300-MHz-Spektrum ist dies Raumtemperatur!) acht bzw. zwei Signale für die Methyl- bzw. Methoxy-Gruppen, die bei höherer Temperatur reversibel koaleszierten. Dies bewies das Vorliegen zweier diastereomerer Konformationen (als Racemate), was man auf der Basis des Strukturtyps **C** auch erwarten konnte. Die Aromatensignale allerdings waren zunächst selbst im 300-MHz-Spektrum wenig aufschlußreich. Erst beim Erwärmen traten charakteristische Signalkoaleszenzen auf, aus denen die entscheidenden strukturellen Informationen abgeleitet werden konnten. Vor allem waren es wieder zwei deutlich nach höherer Resonanzfeldstärke abgesetzte Aromatensignale, deren durch *m*-Kopplung hier lediglich verbreiterte Dublett- bzw. Singulettmuster der Methoxygruppe zunächst die Positionen 2 oder 3 zuwies. Die endgültige Entscheidung zu Gunsten von Position 2 war erst nach Einbeziehung der Methyl-derivate **19** und **20** (s. nächstes Kapitel) in die spektroskopische Analyse möglich. Nach Modellbetrachtungen sollten die bei **19** und **20** unumgänglichen sterischen Wechselwirkungen zwischen der zentralen 13b-Methylgruppe und den axialen Methylgruppen der Isopropyliden-Brücken zur Abflachung der Dihydroanthracen-Boot-Untereinheiten und damit des Gesamtmoleküls (im Vergleich zu **5b**, **b'**) führen. Dies wurde in der Tat durch die Röntgenstrukturanalysen bestätigt⁶). Infolgedessen dürften sich die Protonen 1,13-H in den Methylderivaten **19** und **20** dann wesentlich mehr in die Quere kommen als bei den stärker geknickten Grundkörpern **5b**, **b'** – dies wird ebenfalls durch die Röntgenstrukturanalysen belegt – was über charakteristische Tieffeldverschiebungen ihrer NMR-Signale registrierbar sein müßte¹⁹). Wie schon angedeutet wurde, ist bei all diesen Systemen für die Mehrzahl der zwar gut aufgelösten, aber dennoch auf relativ enge Verschiebungsbereiche konzentrierten Aromatensignale eine genaue Zuordnung nicht möglich; für sie sind daher auch keinerlei Korrelationen bezüglich des Übergangs von den 13b-H-(**5b**, **b'**) zu den 13b-Methyl-Derivaten **19**, **20** herstellbar. Glücklicherweise zeigen hierbei aber die wenigen in ausgezeichneten Lagen auftretenden und eindeutig zuzuordnenden Aromatensignale signifikante Lageveränderungen, aus denen letztlich auf die Konstitution von **5b'** (und **20**) geschlossen werden konnte.

Im Falle des 6-Methoxy-Gerüsttyps beobachtet man, daß der Übergang vom 13b-H-(**5b**) zum 13b-Methyl-Derivat **19** für die Signale der von etwaigen konformativen Änderungen nicht direkt betroffenen Protonen 7,8-H mit relativ kleinen Tieffeldverschiebungen von 0.13 bzw. 0.04 ppm verbunden ist. Im Falle des 2-Methoxy-Gerüsttyps hingegen bringt der gleiche Übergang für eines der Hochfeldsignale – das Dublett mit *meta*-Kopplung – die beträchtliche Tieffeldverschiebung von 0.33 ppm ($\delta = 6.89$ bei **5b'**, 7.22 bei **20**), für das andere – das *ortho-meta*-gekoppelte Dublett von Dubletts – wieder nur eine solche von 0.08 ppm ($\delta = 6.82$ bei **5b'**, 6.90 bei **20**) mit sich. Darüber hinaus können hier auf Grund ihrer eindeutigen Multiplizitäten auch noch die Signale der Protonen 4-H(d) und 7-H(t) zugeordnet werden, die wieder nur die kleinen Verschiebungswerte von $\Delta\delta = 0.08$ bzw. 0.11 ppm zeigen.

Daraus folgt, daß allein das um 0.33 ppm verschobene Signal einem Proton zugehören kann, das durch die mit der zentralen Methylierung einhergehende strukturelle Veränderung (Molekülabflachung) unmittelbar betroffen wird. Damit ist aber für **5b'** bzw. **20** der Methoxygruppe zweifelsfrei die Position 2 zugewiesen, weil nur dann für 1-H ein extrem von der Molekülfaltung abhängiges Dublett-Hochfeldsignal, für 3-H ein relativ lagekonstantes Dublett-Dublett-Hochfeldsignal und für 4,7-H relativ positionskonstante Signale in „normaler“ Aromatenlage mit den beobachteten Multiplizitäten auftreten können. Diese Zuordnungen wurden durch Entkopplungsexperimente endgültig abgesichert.

Bei Raumtemperatur sind insbesondere die diskutierten Hochfeld-Signale für beide Diastereomere von **5b'** (nicht aber von **20**!) wohl getrennt, liegen also verdoppelt vor, wobei für ein Diastereomeres das (breite) Dublett von 3-H zufällig mit dem (breiten) Singulett von 1-H zusammenfällt; dies hatte die Zuordnungen ursprünglich außerordentlich erschwert.

Schema 4

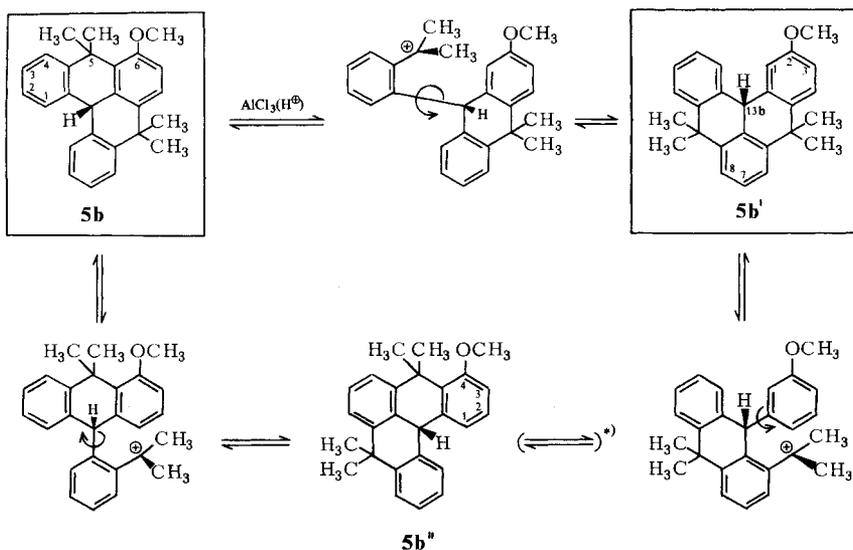


Eine Erklärung für diese überraschende „Wanderung“ des Methoxy-Substituenten von Position 6 in **5b** nach Position 2 in **5b'** kann auf der Basis der Reaktion entwickelt

werden, die bei der Umsetzung des Grundkörpers des Verbindungstyps **C**, **10a**, mit AlCl_3 beobachtet wurde. Hier wird unter protonenkatalysierter Ringöffnung zu **11** und Hydridwanderung das Carbenium-Ion **12** gebildet, das mit Methanol zum Ether **15** reagiert. Daneben entstehen geringe Mengen des unumgelagerten Ethers **10b**, der bei Sauerstoffzutritt als Hauptprodukt anfällt. Ein Vergleichspräparat für **15** wurde auf unabhängige Wege aus **13** über **14** hergestellt (Schema 4).

Bewirkt man eine analoge Ringöffnung bei **5b**, hier aber *ortho*- bzw. *para*-ständig zur Methoxygruppe, so initiiert man den Reaktionszyklus in Schema 5, in dem außer **5b** auch die 2- und 4-Methoxy-Isomeren **5b'** und **5b''** auftreten.

Schema 5



*) Hier mündet man in die Enantiomerenreihe (s. auch nächstes Kapitel)

Daß letztlich nur das offensichtlich thermodynamisch stabilste 2-Methoxyderivat **5b'** entsteht²⁰⁾, läßt sich mit der sterischen Belastung von **5b** und **5b''** erklären, da bei letzteren die Methoxygruppe in unmittelbarer Nachbarschaft – in einer Art *peri*-Anordnung – zu den raumbeanspruchenden Isopropyliden-Brücken angeordnet ist bzw. wäre.

Zur dynamischen Stereochemie der Methoxynaphthantracene **5b** und **5b'** und ihrer Derivate

Grundsätzlich müssen alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten unsymmetrisch substituierten Naphthantracene-Derivate wegen ihrer helicalen Verdrillung in Form zweier äquilibrierbarer diastereomerer Racematpaare vorliegen und in der DNMR-Spektroskopie²¹⁾ 8 → 4- bzw. 2 → 1-Koaleszenzen ihrer Methyl- bzw. Methoxysignale zu erkennen geben. Die Äquilibrierungsbarrieren sollten wie bei den bezüglich der Aromaten unsubstituierten Grundtypen in der Größenordnung von 16 (67) kcal(kJ)/mol

liegen⁵⁾, da die verschiedenen Substituenten den sterisch überbesetzten Molekülbereich nicht unmittelbar beeinflussen.

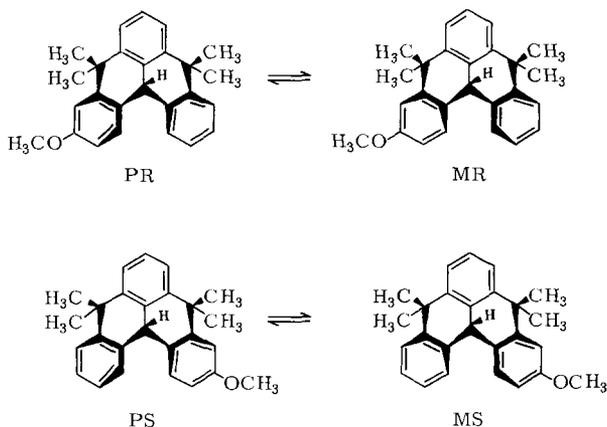


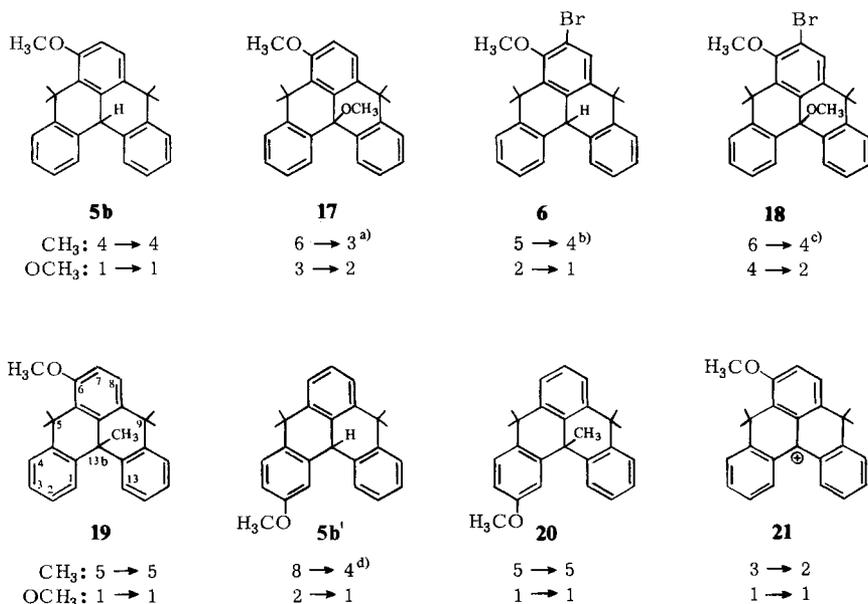
Abb. 1. Schematische Darstellung der beiden diastereomeren Racemate von **5b'**

Dies konnte nur für **5b'** verifiziert werden; bei **5b** scheinen wieder die bei derartigen Systemen schon häufig angetroffenen⁵⁾ zufälligen Signalkoinzidenzen die Tieftemperatur-Dublettierung der ¹H-NMR-Signale zu verdecken.

Wir haben daher noch einige Derivate der Verbindungen **5b**, **b'** hergestellt und insbesondere bezüglich ihres dynamischen Verhaltens im ¹H-NMR-Spektrum untersucht. Die zentral methylierten Derivate erhält man über die mit Butyllithium aus **5b** bzw. **5b'** zugänglichen tiefroten Carbanionen^{3a, 5)} durch Umsetzung mit Iodmethan. Hier konnten weder bei **20** noch bei **19** Aufspaltungen der Methylsignale beobachtet werden. Oxidation von **5b** mit Natriumnitrit/Salpetersäure²²⁾ oder Cr₂O₃/Eisessig führt zu einem nicht kristallisierenden Alkohol, der mit Methanol zum kristallinen Methylether **17** reagiert. Photobromierung von **5b** liefert das schwarzrote Carbeniumtribromid **21** und daneben das kernbromierte **6**, welches auch mit Brom in Tetrachlormethan ohne Bestrahlung erhalten werden kann. Setzt man schließlich **5b** mit Brom und Silberperchlorat in Perchlorsäure²³⁾ oder mit Brom/Trimethylphosphat²⁴⁾ um und beendet die hydrolytische Aufarbeitung durch Behandeln mit Methanol, erhält man – sicher wieder über die Stufe des entsprechenden Alkohols – den kernbromierten Methylether **18**.

Die für die stereochemische Diskussion relevanten Veränderungen der ¹H-NMR-Signalmultiplizitäten dieser Derivate beim Übergang von Tief- nach Hochtemperatur sind in Abb. 2 mit den entsprechenden Daten der bereits besprochenen Verbindungen schematisch wiedergegeben. Obwohl für die meisten Verbindungen im Grenzbereich tiefer Temperaturen ($\leq 0^\circ\text{C}$) nur partielle Signaltrennungen zu beobachten sind – Ausnahmen: **5b'** vollständige, **5b**, **19**, **20** fehlende Signalaufspaltungen – läßt sich aus der Gesamtheit der Ergebnisse zweifelsfrei ableiten, daß hier generell zwei bereits um Raumtemperatur rasch miteinander äquilibrierende diastereomere Racemate vorliegen. Da die innere Dynamik dieses Gerüsttyps bereits früher detailliert untersucht worden ist⁵⁾, haben wir uns hier mit einigen Stichproben anhand besonders klar interpretierba-

rer Koaleszenzspektren begnügt und im Rahmen der Genauigkeit der Koaleszenztemperatur-Methode²⁵⁾ die bekannten Äquilibrierungsbarrieren für das Aneinandervorbeigleiten der Positionen 1 und 13 von etwa 16(67) kcal(kJ)/mol reproduzieren können.



Diastereomerenverhältnisse: a) 4 : 1 b) 11 : 1 c) 1 : 1 d) 1 : 1

Abb. 2. Schematische Wiedergabe der bei einigen Derivaten von **5b'**, **b** beobachteten Signalveränderungen beim Wechsel von Tief- zu Hochtemperatur

Daß bisher bei keiner der drei C-13b-Methylverbindungen dieser Reihe (C mit R = CH₃, **19**, **20**) selbst nach Abkühlen bis auf -57°C weitere Signalaufspaltungen beobachtet werden konnten, nährt den Verdacht, daß sich dahinter vielleicht doch keine zufälligen Signalkoinzidenzen, sondern reale Sachverhalte verbergen. Dies umso mehr, als die bereits mehrfach zitierten Röntgenstrukturanalysen von *Irgartinger*⁶⁾ bestätigt haben, daß in den C-13b-Methylderivaten – offensichtlich zufolge eines Spannungsenergie-Kompromisses – stärker eingeebnete Dihydroanthracen-Boot-Untereinheiten (mit reduzierten 1-H – 13-H nichtbindenden Abständen) vorliegen als in den C-13b-H-Grundtypen. Damit sind die stereochemischen Grundzustände dieser Moleküle aber energetisch und geometrisch ihren Enantiomerisierungs- bzw. Diastereomerisierungs-Übergangszuständen angenähert, die ja durch das Aneinandervorbei-Flippen der Protonen 1-H und 13-H gekennzeichnet sind. Dies könnte dazu führen, daß bei den Methylderivaten für die erwähnten dynamischen Prozesse in der Tat deutlich niedrigere Aktivierungsbarrieren ($\Delta G^\ddagger < 11$ (47) kcal(kJ)/mol) als bei den C-13b-H- bzw. C-13b-OR-Derivaten ($\Delta G^\ddagger \approx 16$ (67) kcal(kJ)/mol⁵⁾) zu überwinden sind.

Das Carbeniumsalz **21** sollte natürlich wegen seines inhärent planaren Zentrums bei tiefen Temperaturen nur vier Methylsignale und ein Methoxysignal liefern. Tatsächlich werden nur drei Methylsignale beobachtet, aus deren Koaleszenz zu zwei Linien sich wieder die bereits für das entsprechende unsubstituierte Carbeniumsalz gefundene

Äquilibrierungsbarriere (hier gleichzeitig Racemisierungsbarriere) von 16.4(68.5) kcal(kJ)/mol²) ermitteln ließ.

Diese Untersuchungen wurden mit Mitteln des *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF AG*, Ludwigshafen/Rh., gefördert. Herrn Dr. P. Kunzelmann und Frau G. Rissmann danken wir für die sorgfältige Aufnahme der 300-MHz-Spektren.

Experimenteller Teil

Arbeiten mit metallorganischen Reagentien wurden unter Reinststickstoff ausgeführt. Die etherischen Lösungsmittel wurden über Natriumdraht getrocknet und vor Gebrauch über Lithiumaluminiumhydrid destilliert. – Schmelz- und Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert; Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli, Büchi, Flawil/Schweiz. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor der chemischen Institute oder des pharmazeutisch-chemischen Instituts der Universität Heidelberg. – Säulenchromatographie (SC): neutrales Aluminiumoxid oder Kieselgel der Korngröße 0.05–0.2 mm. Präparative Dünnschichtchromatographie (DC): Kieselgel PF 254 (mit Fluoreszenzindikator). Qualitative Dünnschichtchromatographie: Aluminiumoxid-Fertigplatten Polygram Alox N/UV₂₅₄, Macherey-Nagel + Co. – IR: KBr-Methode, Beckman Spektrophotometer IR 4240. – ¹H-NMR: 60 MHz: A 60 (Varian Ass., Palo Alto/Calif.), EM 360 (Varian); 90 MHz: EM 390 (Varian), HX-90 (Bruker, Karlsruhe); 300 MHz: WT 300 (Bruker). – ¹³C-NMR: HX-90, 22.63 MHz (Bruker), CFT-20, 20 MHz (Varian). – MS: Atlas-CH₄ (Varian, Meß- und Analysetechnik, Bremen), CEC 21/110 B (Dupont), Atlas-SM 1, hochauflösend (Varian), Atlas MAT 311 A (Varian).

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 4-, 3- und 2-Methoxybenzoesäure-methylester zu 4-, 3- und 2-Methoxy- α , α -bis-[2-(1-methylethenyl)phenyl]benzolmethanol (1a, b, c): Zu 2.9 g (414 mmol) fein geschnittenem Lithium, suspendiert in 20 ml Ether, tropft man unter gutem Rühren eine Lösung von 45 g (184 mmol) 1-Iod-2-(1-methylethenyl)benzol in 180 ml Ether derart, daß nach Anspringen der Reaktion die Mischung mäßig siedet. Nach Beendigung der Reaktion rührt man noch 10 min. (Reaktionsmischung nicht länger stehen lassen; sie färbt sich tief braun und die Ausbeuten nehmen ab.) Zu der unter Stickstoff über Glaswolle filtrierten Lösung von 1-Lithio-2-(1-methylethenyl)benzol tropft man unter gutem Rühren die Lösung von 13.8 g (83 mmol) 4-, 3- oder 2-Methoxybenzoesäure-methylester in 100 ml Ether so, daß mäßiges Sieden erfolgt. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Nach 1 h Rühren unter Rückfluß wird so viel Wasser vorsichtig zugegeben, bis zwei klare Phasen entstehen. Nach Abtrennen und Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat dampft man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer vollständig ab. Das meist ölig anfallende Reaktionsprodukt wird mit 100 ml Ethanol versetzt. Gegebenenfalls erzeugt man durch Anreiben auf einem Uhrglas Kristalle, die man der alkohol. Lösung zusetzt. Man läßt über Nacht im Kühlschrank auskristallisieren. Nach Absaugen wird aus Ethanol umkristallisiert und längere Zeit im Trockenschrank bei ca. 80 °C getrocknet, da das Lösungsmittel stark an der Substanz haftet. Aus der Mutterlauge lassen sich meist noch über 20% Substanz gewinnen.

1c: Ausb. 67%; Schmp. 95.5 °C und 103.5 °C, Misch.-Schmp. der beiden isomorphen Verbindungen 99 °C. – ¹H-NMR (60 MHz) (CDCl₃): δ = 1.86, 2.00 je (s, breit, 3 H, CH₃); 3.57 (s, 3 H, OCH₃); 4.10, 4.24 je (m, 1 H, =CH₂); 4.74 (m, 2 H, =CH₂) (behinderte Rotation!); 4.91 (s, 1 H, OH, D₂O-Austausch); 6.54–7.45 (m).

1b: Ausb. 63%; Schmp. 126–127°C. – ¹H-NMR (60 MHz) (CDCl₃): δ = 1.86 (s, breit, 6H, CH₃); 3.63 (s, 3H, OCH₃); 4.20, 4.82 je (m, 2H, =CH₂); 4.46 (s, 1H, OH, D₂O-Austausch, langsam!); 6.50–7.27 (m).

1a: Ausb. 73%; Schmp. 148.5°C. – ¹H-NMR (60 MHz) (CDCl₃): δ = 1.87 (dd, *J* ≈ 1 Hz, 6H, CH₃); 3.78 (s, 3H, OCH₃); 4.24, 4.88 je (m, 2H, =CH₂); 4.44 (s, 1H, OH); 6.58–7.40 (m).

C ₂₆ H ₂₆ O ₂ (370.5)	Ber.	C 84.29	H 7.07
1c (Schmp. 103.5°C):	Gef.	C 84.05	H 7.11
1c (Schmp. 95.5°C):	Gef.	C 84.21	H 7.26
1b :	Gef.	C 84.49	H 7.01
1a :	Gef.	C 83.83	H 7.19

Cyclisierungen von 1a, b, c mit Acetylbromid: Die Lösung von 33 g (89.1 mmol) **1a, b** oder **c** und 13.4 ml (178 mmol) Acetylbromid in 360 ml absol. Benzol wird 2 Tage bei 50°C (bei Raumtemp. erhält man aus **1c** neben 50% **3b'** noch 5% Olefin **2c**) unter gelegentlichem Umschwenken stehengelassen, wobei intermediär orange oder rote Färbungen auftreten. Danach wird mit 120 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase schüttelt man mit 100 ml 5proz. Natronlauge aus und trocknet mit Natriumsulfat. Nach Abziehen im Rotationsverdampfer isoliert man je nach Edukt **3b, 3b + 3b'** oder **3b'**, die aus Methanol oder Ethanol umkristallisiert werden (**3b + 3b'** = 66% : 33%).

2-Methoxy-3',3',10,10-tetramethylspiro[anthracen-9(10H),1'(3'H)-isobenzofuran] (3b): Ausb. 74%; Schmp. 183–184°C. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.53, 1.55, 1.70, 1.84 je (s, 3H, CH₃); 3.58 (s, 3H, OCH₃); 6.38 (d, *J* ≈ 3 Hz, 1H, 1-H); 6.70–7.70 (m). – (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.54, 1.56, 1.71, 1.85 je (s, 3H, CH₃); 3.62 (s, 3H, OCH₃); 6.394 (d, *J* = 2.7 Hz, 1-H); 6.852, 6.896 je (d, breit, *J* ≈ 7 Hz, 7',8-H); 6.875 (dd, *J*₁ ≈ 9, *J*₂ = 2.8 Hz, 3-H); 7.088 (td, *J*_{1,2} = 7.5, *J*₃ = 1.2 Hz, 7-H); 7.279 (dd, *J*₁ = 7, *J*₂ ≈ 1 Hz, 4'-H); 7.290 (td, *J*_{1,2} = 7.9, *J*₃ ≈ 0.9 Hz, 6,6'-H); 7.411 (td, *J*_{1,2} = 7.4, *J*₃ = 1.1 Hz, 5'-H); 7.552 (d, *J* = 8.8 Hz, 4-H); 7.626 (dd, *J*₁ = 8.1, *J*₂ ≈ 1 Hz, 5-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.11, 31.06, 36.92 je (q, CH₃); 37.91 (s, C-10); 55.06 (q, OCH₃); 85.57, 87.06 je (s, C-9 (1', 3')); 113.89, 114.27, 120.32, 124.59, 125.33, 125.92, 126.56, 127.76, 128.08, 128.29, 129.25, je (d, >CH); 138.32, 139.05, 140.47, 144.50, 145.97, 148.78 je (s, >C-); 157.60 (s, C-2) (Off resonance-Probe).

4-Methoxy-3',3',10,10-tetramethylspiro[anthracen-9(10H),1'(3'H)-isobenzofuran] (3b'): Ausb. 82%; Schmp. 150–151°C. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.59, 1.90 je (s, 6H, CH₃); 3.90 (s, 3H, OCH₃); 6.54 (dd, *J*₁ = 7.5, *J*₂ = 1.5 Hz, 1-H); 6.70–7.45 (m); 7.60 (d, breit, *J* ≈ 8 Hz, 5-H). – (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.610 (s, 6H, CH₃); 1.895, 1.910 je (s, 3H, CH₃); 3.905 (s, 3H, OCH₃); 6.569 (dd, *J*₁ = 8.1, *J*₂ = 1.3 Hz, 1-H); 6.836–6.877 (m, 3H, 3,8,7'-H); 7.079 (td, *J*_{1,2} ≈ 8, *J*₃ = 1.4 Hz, 7-H); 7.106 (t, *J*_{1,2} = 8 Hz, 2-H); 7.270, 7.305 je (td, *J*_{1,2} ≈ 8, *J*₃ = 1.2 bzw. 1.5 Hz, 6,6'-H); 7.283 (d, *J* = 7.5 Hz, 4'-H); 7.407 (td, *J*_{1,2} ≈ 8, *J*₃ = 1 Hz, 5'-H); 7.617 (dd, *J*₁ = 8, *J*₂ = 1 Hz, 5-H). Diese Zuordnungen wurden durch zahlreiche Entkopplungsexperimente überprüft.

1,3-Dihydro-1-(2-methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-1-[2-(1-methylethenyl)phenyl]isobenzofuran (2c): Schmp. 136°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32, 1.62 je (s, 3H, CH₃); 1.77 (m, 3H, =C-CH₃); 3.33 (s, 3H, OCH₃); 4.30, 4.67 je (m, 1H, =CH₂); 6.4–8.0 (m).

C ₂₆ H ₂₆ O ₂ (370.5)	Ber.	C 84.29	H 7.07
3b :	Gef.	C 84.43	H 7.30
3b' :	Gef.	C 84.11	H 7.19
(3b + 3b') :	Gef.	C 84.04	H 7.35
2c :	Gef.	C 84.04	H 7.13

Cyclisierung von 1a mit Chlorwasserstoff: In eine Lösung von 5.7 g (15.4 mmol) **1a** wird bis zur Sättigung ein trockener Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Die Reaktionslösung erwärmt sich hierbei zum Rückfluß und verfärbt sich orange-braun. Bei 12 h Rühren bei Raumtemp. fällt ein weißer Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Ether und trocknet im Wasserstrahlvak. über Kaliumhydroxid: 1.5 g (26%) Spiroverbindung **3b**, Schmp. 181 °C (DC, IR und ¹H-NMR-Vergleich).

Die aus der Mutterlauge erhaltenen 3.2 g eines gelben amorphen Festproduktes wurden säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säule: $l = 30$ cm, $\varnothing = 3$ cm, Aluminiumoxid neutral, Cyclohexan/Chloroform 3:1), wobei mit ca. 2 l Eluens nicht identifizierte Öle und dann mit weiteren 750 ml nochmals 500 mg (9%) **3b** mit Schmp. 179–181 °C anfielen.

Etherspaltung der Spiroverbindungen 3b und 3b' mit Lithium zu 2-(9,10-Dihydro-2-methoxy-10,10-dimethyl-9-anthryl)- α,α -dimethylbenzylmethanol (4b) und 2-(9,10-Dihydro-4-methoxy-10,10-dimethyl-9-anthryl)- α,α -dimethylbenzylmethanol (4b'): Eine Suspension von 5 g Lithiumschnitzeln in 120 ml absol. THF wird zum Sieden erhitzt. Unter Rühren tropft man innerhalb 20 min 9.0 g (24.3 mmol) **3b**, **3b'** bzw. **3b** + **3b'** zu und hält 8 h unter Rückfluß. Nach einiger Zeit färbt sich die Reaktionslösung tief rot. Nach Abkühlen wird über Glaswolle in ca. 400 ml Eiswasser filtriert. Beim Abdampfen des THF (Rotationsverdampfer) fallen die Carbinole **4b** bzw. **4b'** granulatartig an. Die wäßrige Phase wird mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit dem vorher ausgefallenen Produkt vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet, anschließend das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und dann aus Cyclohexan umkristallisiert.

4b: Ausb. 6.1 g (77%); Schmp. 154 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.42, 1.96$ je (s, 3H, CH₃); 1.73 (s, 6H, CH₃); 3.63 (s, 3H, OCH₃); 6.3–7.75 (m). – (CS₂): $\delta = 1.32, 1.86$ je (s, 3H, CH₃); 1.63 (s, 6H, CH₃); 3.47 (s, 3H, OCH₃); 6.15–7.70 (m).

C₂₆H₂₈O₂ (372.5) Ber. C 83.83 H 7.57 Gef. C 83.56 H 7.49

4b': Ausb. 50%; Schmp. 158–159 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.83$ (s, 9H, CH₃); 2.00 (s, 3H, CH₃); 3.92 (s, 3H, OCH₃); 6.4–7.8 (m).

C₂₆H₂₈O₂ (372.5) Ber. C 83.83 H 7.57 Gef. C 83.87 H 7.47

Cyclisierung von 4b und 4b' mit ZnCl₂/HCl zu 9,13b-Dihydro-6-methoxy-5,5,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen (5b): Die Lösung von 22 g (59 mmol) **4b** bzw. **4b'** (oder **4b** + **4b'**) in 500 ml Ether wird mit 10.3 g (70 mmol) wasserfreiem Zinkchlorid versetzt. Unter Rühren leitet man 30 min einen kräftigen HCl-Strom ein. (Das ZnCl₂ bildet ein Öl.) Nach 5tägigem Rühren ist laut DC das Carbinol vollständig umgesetzt. Nach Hydrolyse mit ca. 200 ml Wasser wird die ether. Phase mit 5proz. Natronlauge ausgeschüttelt, getrocknet und vom Ether befreit. Der Rückstand wird aus 1200 ml Methanol umkristallisiert. Ausb. um 14 g (67%).

Bei einem Ansatz mit 8.8 g **4b** wurde die nach Kristallisation von 3.2 g **5b** verbliebene Mutterlauge vom Methanol befreit und mit SC aufgearbeitet. Säule: $l = 35$ cm, $\varnothing = 4$ cm; Kieselgel, Cyclohexan/Chloroform (3:1) für die ersten 100 ml, dann Cyclohexan/Methylenchlorid (3:1); Fraktionen à 200 ml. Fraktion 1–4: 2.55 g **4b**, somit insgesamt 5.75 g (69%) Gesamtausbe.; Fraktion 5: 350 mg Gemisch der beiden Isomeren **5b'** und **5b**; Fraktion 6–8: 500 mg (6%) **5b'**, gelbgrünes Öl, welches unter dem UV-Licht blau fluoreszierte. Anmerkung: Eine Verdoppelung der Katalysatorkonzentration änderte nichts an der Produktzusammensetzung.

5b: ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.68, 1.75, 1.88, 1.95$ je (s, 3H, CH₃); 3.85 (s, 3H, OCH₃); 5.68 (s, verbreitert, 1H, 13b-H); 6.87–7.80 (m). Bei –20 °C Spektrum unverändert. – (Nitrobenzol, OMS, 140 °C): 1.63, 1.73, 1.81, 1.87 je (s, 3H, CH₃); 3.83 (s, 3H, OCH₃); 5.63 (s, 1H, CH); nach Abkühlen unverändert. – (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.655, 1.731, 1.871, 1.925$ je (s, 3H, CH₃); 3.838 (s, 3H, OCH₃); 5.649 (s, 1H, 13b-H); 6.803 (d, $J = 8.7$ Hz, 7-H); 7.063 (td,

$J_{1,2} = 7.3$, $J_3 = 1.3$ Hz, 1H); 7.176 (td, $J_{1,2} \approx 7$, $J_3 \approx 1$ Hz, 1H); 7.182 (dd, $J_1 = 7.7$, $J_2 = 1.3$ Hz, 1H); 7.276 (td, $J_{1,2} = 7.4$, $J_3 = 1.2$ Hz, 1H); 7.380 ($J_{1,2} \approx 8.3$, $J_3 = 1.1$ Hz, 1H); 7.411 (d, $J = 8.6$ Hz, 8-H); 7.423 (d, breit, $J = 7.8$ Hz, 1H); 7.522 (dd, $J_1 \approx 8$, $J_2 \approx 1.7$ Hz, 1H); 7.670 (dd, $J_1 = 8$, $J_2 = 1.1$ Hz, 1H). – MS (70 eV): m/e (rel. Int. %) = 354 (50, M⁺), 339 (100, M – CH₃), 324 (10, M – 2CH₃), 323 (10, M – OCH₃), 309 (40, M – 3CH₃), 293 [10, M – (2CH₃ + OCH₃)].

C₂₆H₂₆O (354.5) Ber. C 88.09 H 7.39 Gef. C 88.02 H 7.49

Behandlung von 4b mit Phosphorsäure: Die unter Stickstoff hergestellte Suspension von 500 mg (1.34 mmol) **4b** in 30 ml 80proz. Phosphorsäure wird 16 h bei Raumtemp. gerührt, wobei Rosafärbung auftritt. Man erhitzt 45 min auf 100–120°C, wobei sich die Farbe des Reaktionsgemisches nach dunkelrot vertieft. Auf der Oberfläche scheiden sich weiße Kristalle ab. Da das DC beginnende Zers. andeutet, wird die Reaktion abgebrochen, indem man die heiße Mischung in 250 ml Wasser dekantiert. Die rote Suspension wird abfiltriert und mit 150 ml Wasser bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen. Man trocknet über Phosphorpentoxid und erhält 400 mg hellbraunes Produkt, Rohschmp. 112–120°C. Aus Methanol: 200 mg (42%) *9,10-Dihydro-2-methoxy-10,10-dimethyl-9-[2-(1-methylethenyl)phenyl]anthracen*, farblose Nadeln, Schmp. 137.5°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.47, 1.90$ je (s, 3H, CH₃); 2.13 (s, breit, 3H, =C–CH₃); 3.61 (s, 3H, OCH₃); 5.01, 5.20 je (m, 1H, =CH₂); 5.58 (s, verbreitert, 1H, >CH); 6.37 (m, 1H, 1-H); 6.6–7.8 (m).

C₂₆H₂₆O (354.5) Ber. C 88.09 H 7.39 Gef. C 87.69 H 7.36

Das nach Einengen der Mutterlauge erhaltene Öl wird mittels präparativer DC aufgearbeitet (Cyclohexan/Chloroform = 3:1). Zone I (größerer R_F-Wert): 75 mg (16%) Olefin (Misch.-Schmp., Gesamtausb. somit 58%). Zone II (niedrigerer R_F-Wert) 45 mg (9%) **5b**, IR-Vergleich.

Auch bei Cyclisierungsversuchen von **4b** mit AlCl₃ bzw. BF₃ in CS₂ oder Acetylbromid wurden Gemische obigen Olefins mit **5b** und **5b'** erhalten, die gegebenenfalls mit präparativer SC getrennt werden können.

Isomerisierung von 5b zu 5b': 600 mg (1.7 mmol) **5b** in 20 ml absol. Benzol werden unter Stickstoff mit 300 mg (2.2 mmol) wasserfreiem Aluminiumtrichlorid versetzt. Nach 24 h Rühren hat sich **5b** vollständig in das unter dem UV-Licht blau fluoreszierende Isomere **5b'** umgelagert. Man hydrolysiert die bräunliche Suspension mit Wasser, wobei sich die organische Phase hellgrün-gelb färbt. Nach Abtrennen, Trocknen und Eindampfen der organischen Phase erhält man 600 mg eines grüngelben Öls. Trotz mehrfacher Versuche, **5b'** in Form definierter Kristalle zu erhalten, konnte man es aus Methanol lediglich als beigen bis leicht grünlichen amorphen Festkörper mit Schmp. 79–85°C isolieren. Wiederholte DC-Aufarbeitung (Kieselgel, Petrolether 60–70°C) änderte seine physikalischen Eigenschaften nicht. Reinausb. 500 mg (82%), aus Methanol bei langsamem Eindampfen.

Anmerkung: **5b** muß auf jeden Fall chromatographisch rein eingesetzt werden; andernfalls verringert sich die Ausb. an **5b'** beträchtlich, da meist rot gefärbte Nebenproduktgemische entstehen. **5b'** verfärbt sich rötlich unter Lichteinfluß; in Lösung erfolgt bereits nach wenigen h allmähliche Zers. unter Braunfärbung.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, OMS, 14°C): $\delta = 1.36, 1.51, 1.64, 1.79$ je (s, 3H, CH₃); 3.51, 3.65 je (s, 3H, OCH₃); 5.49 (s, 2H, CH); T_c (OCH₃) = 29.5°C; $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 15.9$ (66.6) kcal(kJ)/mol. – (81°C): $\delta = 1.68$ (s, breit, 12H, CH₃); 3.66 (s, 3H, OCH₃); 5.58 (s, 1H, CH). – (Nitrobenzol, OMS, 100°C): $\delta = 1.47, 1.53$ je (s, 6H, CH₃); 3.55 (s, 3H, OCH₃). – (90 MHz, CDCl₃, 10°C): $\delta = 1.48, 1.51, 1.64, 1.67, 1.78, 1.79, 1.94, 1.97$ je (s, 3H, CH₃); 3.70, 3.85 je (s, 3H, OCH₃). – (57°C): $\delta = 1.72, 1.74$ je (s, 6H, CH₃); 3.75 (s, 3H, OCH₃). T_c (OCH₃) = 40°C; $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 16.2$ (67.9) kcal(kJ)/mol. – (300 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): $\delta = 1.476, 1.509, 1.637, 1.668, 1.775$,

1.793, 1.936, 1.967 je (s, 3H, CH₃); 3.690, 3.851 je (s, 3H, OCH₃); 5.596 (s, 2H, \rightarrow CH); 6.718 (d, breit, $J = 8.1$ Hz, 1H, 3-H); 6.828 (s, breit, 1H, 1-H); 7.007 (s, sehr breit, 2H, 3- + 1-H); 7.093 – 7.659 (m). Es liegen also zwei Diastereomere von **5b'** im Verhältnis $\approx 1:1$ vor. Beim Erwärmen erfolgen Koaleszenzen, bei 98 °C liegt ein voll äquilibriertes Spektrum vor: $\delta = 1.70$, 1.73 je (s, 6H, CH₃); 3.74 (s, 3H, OCH₃); 5.57 (s, 1H, 13b-H); 6.82 (d, breit, $J = 8$ Hz, 3-H); 6.89 (s, breit, 1-H); 7.08 – 7.32 (m, 3H); 7.32 – 7.43 (angenhärtes d, 3H); 7.48 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H); 7.58 (dd, $J_1 = 7.9$, $J_2 = 1$ Hz, 1H). – MS (70 eV): m/e (rel. Int. %) = 354 (41, M⁺); 339 (100, M – CH₃); 324 (14, M – 2 CH₃); 323 (18, M – OCH₃); 309 (41, M – 3 CH₃); 293 [14, M – (2 CH₃ + OCH₃)].

C₂₆H₂₆O (354.5) Ber. C 88.09 H 7.39 Gef. C 88.34 H 7.20

Umsetzung von **10a** mit Aluminiumtrichlorid in Benzol

Reaktionsführung unter Stickstoff: 300 mg (0.92 mmol) **10a**⁵⁾ in 100 ml absol. Benzol werden mit 1.2 g Aluminiumtrichlorid versetzt. Nach 15 min Rühren und Erhitzen auf 80 °C entsteht eine tiefrote Suspension. Man hydrolysiert, trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßr. Phase mit Ether und trocknet die vereinigten organischen Extrakte. Nach Abdampfen (Rotationsverdampfer) bleibt ein dunkles Öl zurück, welches nach Aufkochen mit Methanol kristallisiert. Aus Methanol nach Filtrieren von dunklen Rückständen: 167 mg (51%) *9,10-Dihydro-9-methoxy-10,10-dimethyl-9-[2-(1-methylethyl)phenyl]anthracen* (**15**); feine farblose Nadeln mit Schmp. 174 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.24$ (d, $J = 7$ Hz, 6H, CH₃); 1.74 (s, 6H, CH₃); 2.54 (sept., $J = 7$ Hz, 1H, CH); 2.64 (s, 3H, OCH₃); 6.85 – 7.5 (m, 11H); 8.28 – 8.43 (m, 1H, H-Brücke zu OCH₃!). – (Nitrobenzol): $\delta = 0.29$ (d, $J = 7$ Hz, 6H, CH₃); 1.80, 1.74 je (s, 3H, CH₃); 2.65 (s, 3H, OCH₃). – MS: m/e (rel. Int. %) = 356 (45, M⁺); 325 (100, M – OCH₃); 310 [78, M – (OCH₃ + CH₃)]; 279 [32, M – (OCH₃ + 3 CH₃ + H)].

C₂₆H₂₈O (356.5) Ber. C 87.59 H 7.92 Gef. C 87.29 H 7.67

Die Mutterlauge von **15** wird eingedampft und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht (insgesamt 80 mg Öl). Es resultiert das Spektrum eines Substanzgemisches von **15** und wenig *9,13b-Dihydro-13b-methoxy-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen* (**10b**). **10b** wird nach SC rein isoliert (10 mg) (IR-Vergleich)⁵⁾.

Reaktionsführung unter Sauerstoff: 300 mg (0.92 mmol) **10a** werden unter Durchleiten eines trockenen Sauerstoffstromes wie oben mit Aluminiumchlorid umgesetzt. Hierbei entsteht eine schwarze Suspension. Nach der Aufarbeitung werden aus Methanol nach Filtrieren von schwarzem unlöslichem Material 260 mg eines bräunlichen Festproduktes erhalten, welches ein Gemisch von **15** und **10b** darstellt. Da **15** sich teilweise auf der Säule zersetzt, wird das Produktverhältnis aus dem ¹H-NMR-Spektrum zu **10b**:**15** = 3:1 bestimmt.

Synthese von 15 aus 9,10-Dihydro-9,9-dimethyl-10-[2-(1-methylethenyl)phenyl]anthracen (13): 800 mg (2.46 mmol) **13**⁵⁾ werden in einer Schüttelente in 50 ml Essigester mit 10 Tropfen konz. Salzsäure und 500 mg Palladium/Kohle versetzt. Man läßt bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme, 60 ml in ca. 3 Tagen, reagieren, filtriert vom Katalysator ab, engt zur Trockene ein und kristallisiert das erhaltene Öl mit Methanol: 750 mg **14**, welches laut ¹H-NMR-Spektrum zu ca. 10% noch Ausgangsprodukt **13** enthält. Schmp. 100 – 104 °C. Da **13** auch bei wiederholtem Einsatz nicht vollständig reagierte, wird mehrfach fraktioniert kristallisiert (eine Chromatographie liefert keine Auftrennung!). Analysenreines *9,10-Dihydro-9,9-dimethyl-10-[2-(1-methylethyl)phenyl]anthracen* (**14**) schmilzt bei 106 °C (aus Methanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.84$ (d, $J = 7$ Hz, CH₃); 1.57, 1.90 je (s, 3H, CH₃); 2.92 (sept., $J = 7$ Hz, CH); 5.50 (s, 1H, CH); 6.73 – 7.67 (m, 11H).

C₂₅H₂₆ (326.5) Ber. C 91.97 H 8.03 Gef. C 91.86 H 7.93

300 mg rohes **14** werden in 10 ml Dioxan/Wasser (4:1) gelöst und mit 0.5 ml 1 M HNO₃ und einer Spatelspitze Natriumnitrit versetzt. Nach 30 min Erhitzen auf 90 °C entsteht eine orangefarbene Lösung. Man hydrolysiert, extrahiert mit Ether, trocknet über Natriumsulfat und engt zur Trockene ein. Der nicht kristallisierende Alkohol wird in Methanol aufgeköcht. Nach Abkühlen kristallisieren 140 mg (48%) **15** in feinen Nadeln aus (Misch.-Schmp. und IR-Vergleich).

Derivate von **5b** und **5b'**

9,13b-Dihydro-6-methoxy (bzw. *2-methoxy*)-*5,5,9,9,13b-pentamethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen* (**19** bzw. **20**): Eine Lösung von 650 mg (1.83 mmol) **5b** in 20 ml Ether versetzt man unter Rühren bei Raumtemp. mit 1.5 ml einer 1.4 M Butyllithium-Lösung in n-Hexan, wobei sich das Reaktionsgemisch orangefarbend färbt. Zur vollständigen Metallierung wird 6 h unter Rückfluß gekocht, bis eine tiefrote Lösung entstanden ist. Nach Abkühlen auf Raumtemp. fügt man überschüssiges Methyljodid hinzu, wobei sich das Reaktionsgemisch unter Aufsieden hellbraun und schließlich rötlich färbt. Man dampft zur Trockene ein und extrahiert zweimal mit je 50 ml siedendem Cyclohexan. Das zurückgebliebene rötliche Festprodukt wird verworfen, der organische Extrakt eingedampft, wobei ein dunkelgelbes Öl resultiert. Mit Methanol erfolgt nur unvollständige Kristallisation, weshalb mittels präparativer DC aufgearbeitet wird (Laufmittel Cyclohexan/Chloroform = 3:1). Nach Elution der breiten Zone (R_F 0.3–0.5) mit Methylenchlorid: 400 mg hellgelbes Öl, welches nach Versetzen mit Methanol langsam kristallisiert: 350 mg (52%) **19**, Schmp. 121–123 °C.

Analog wird **5b'** zu **20** umgesetzt, welches allerdings durch SC (Al₂O₃ neutral, Cyclohexan) gereinigt werden muß. Ausb. 320 mg (47%); Schmp. 105–107 °C.

19: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.55, 1.65, 1.71, 1.84, 2.03 je (s, 3 H, CH₃); 3.91 (s, 3 H, OCH₃); 6.93 (d, J = 9 Hz, 7-H); 7.1–7.8 (m). – (Brombenzol, OMS, 1 °C): δ = 1.30, 1.44, 1.56, 1.63, 1.90 je (s, 3 H, CH₃); 3.45 (s, 3 H, OCH₃). – (100 °C): δ = 1.34, 1.48, 1.58, 1.66, 1.92 je (s, 3 H, CH₃); 3.51 (s, 3 H, OCH₃). – (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.563, 1.659, 1.720, 1.844, 2.027 je (s, 3 H, CH₃); 3.915 (s, 3 H, OCH₃); 6.929 (d, J = 8.7 Hz, 7-H); 7.167 (ddd, $J_1 \approx 7$, $J_2 \approx 8$, $J_3 = 1.3$ Hz, 1H); 7.240 (td, $J_{1,2} \approx 7.5$, $J_3 = 1.6$ Hz, 1H); 7.288 (td, $J_{1,2} = 7.9$, $J_3 = 1.2$ Hz, 1H); 7.324 (td, $J_{1,2} \approx 7$, $J_3 = 1.5$ Hz, 1H); 7.451 (d, J = 8.9 Hz, 8-H); 7.531 (dd, $J_1 = 7.9$, $J_2 = 1.3$ Hz, 1H); 7.597 (dd, $J_1 = 7.8$, $J_2 = 1.4$ Hz, 1H); 7.624 (dd, $J_1 = 7.7$, $J_2 = 1.4$ Hz, 1H); 7.638 (dd, $J_1 = 7.9$, $J_2 = 1.3$ Hz, 1H).

20: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.61, 1.89 je (s, breit – bei Spreizung leicht aufgespalten, 6H, CH₃); 1.68 (s, 3H, 13b-CH₃); 3.80 (s, 3H, OCH₃); 6.90 (dd, $J_1 \approx 8$ Hz, $J_2 \approx 2$ Hz, 3-H); 7.2–7.9 (m, 9H). – (Nitrobenzol, OMS): δ = 1.39 (s, 6H, CH₃); 1.41, 1.67, 1.71 je (s, 3H, CH₃); 3.60 (s, 3H, OCH₃). – (Brombenzol, OMS, 1 °C): δ = 1.30, 1.31, 1.41, 1.58, 1.65 je (s, 3H, CH₃); 3.37 (s, 3H, OCH₃). – (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.595, 1.616, 1.683, 1.873, 1.892 je (s, 3H, CH₃); 3.815 (s, 3H, OCH₃); 6.896 (dd, $J_1 = 8.7$, $J_2 = 2.7$ Hz, 3-H); 7.217 (d, $J = 2.7$ Hz, 1-H); 7.260 (td, $J_{1,2} \approx 7.5$, $J_3 = 1.6$ Hz, 1H); 7.312 (t, $J_{1,2} = 7.8$ Hz, 7-H); 7.327 (td, $J_{1,2} \approx 7.5$, $J_3 = 1.6$ Hz, 1H); 7.456 (dd, $J_1 \approx 7.5$, $J_2 = 1.3$ Hz, 1H); 7.469 (dd, $J_1 = 7.5$, $J_2 = 1.3$ Hz, 1H); 7.555 (d, $J = 8.7$ Hz, 4-H); 7.633 (dd, $J_1 = 7.8$, $J_2 = 1.5$ Hz, 1H); 7.722 (dd, $J_1 = 7.8$, $J_2 = 1.6$ Hz, 1H); bei Einstrahlung der Frequenz von 1-H (δ = 7.217) wird das Signal von 3-H (δ = 6.896) zum d mit $J = 8.7$ Hz. Strahlt man die Frequenz von 3-H ein, so kollabieren die Signale von 1- und 4-H (δ = 7.555) zu je einem s.

C₂₇H₂₈O (368.5) Ber. C 88.00 H 7.66

19: Gef. C 87.84 H 7.66

20: Gef. C 87.84 H 7.84

7-Brom-9,13b-dihydro-6-methoxy-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen (**6**): 300 mg (0.85 mmol) **5b** werden in 30 ml Tetrachlormethan mit 2.75 mmol Brom versetzt. Es setzt allmäh-

lich eine leichte Bromwasserstoff-Entwicklung ein. Man rührt 4 Tage bei Raumtemp., wobei sich geringe Mengen eines schwarzen Niederschlages bilden. Nach Filtrieren über eine Glasfritte wird die klare Lösung eingeeengt, wobei ein gelbliches Öl zurückbleibt, welches mit Methanol unter Reiben kristallisiert. Aus Methanol/wenig Aceton 180 mg (49%) farblose, dicke Nadeln, Schmp. 160–161 °C (bräunliche Schmelze). **6** färbt sich unter Lichteinfluß nach Tagen bräunlich. In Lösung erfolgt schnellere Zers.

¹H-NMR (60 MHz, CS₂): δ = 1.60, 1.65 je (s, 3 H, CH₃); 1.82 (s, breit, 6 H, CH₃); 3.87 (s, im unteren Teil unsymmetrisch verbreitert, 3 H, OCH₃); 5.40 (s, 1 H, >CH); 6.8–7.6 (m). – (CDCl₃, –15 °C): Diastereomergemisch, Verhältnis **6A**:**6B** = 11:1, δ = 1.65, 1.75 je (s, 3 H, CH₃, **A**); 1.89 (s, 6 H, CH₃, **A**); 1.42, 2.27 je (s, CH₃, **B**); 3.96 (s, 3 H, OCH₃, **A**); 3.90 (s, OCH₃, **B**); 5.60 (s, CH). – (CDCl₃, OMS, +87 °C): δ = 1.58, 1.78 je (s, 3 H, CH₃); 1.71 (s, breit, 6 H, CH₃); 3.83 (s, 3 H, OCH₃); 5.43 (s, 1 H, >CH); 6.9–7.6 (m). In Nitrobenzol treten ähnliche Koaleszenzphänomene in Erscheinung. – (300 MHz, CDCl₃, nur Aromaten): δ = 7.092 (td, *J*_{1,2} ≈ 7, *J*₃ = 1.1 Hz, 1 H); 7.162 (d, breit *J* = 8.5 Hz, 1 H); 7.206 (t, breit, *J*_{1,2} ≈ 7.6 Hz, 1 H); 7.295 (td, *J*_{1,2} ≈ 7.5, *J*₃ = 1.2 Hz, 1 H); 7.398 (t, breit, *J*_{1,2} ≈ 7 Hz, 1 H); 7.406 (d, breit, *J* ≈ 8 Hz, 1 H); 7.528 (dd, breit, *J*₁ ≈ 7.5, *J*₂ ≈ 1 Hz, 1 H); 7.639 (s, 8-H); 7.680 (dd, breit, *J*₁ ≈ 8.6, *J*₂ ≈ 1.5 Hz, 1 H). – MS (70 eV): *m/e* (rel. Int. %) = 432/434 (70, M⁺); 417/419 (100, M – CH₃).

C₂₆H₂₅BrO (433.4) Ber. C 72.06 H 5.81 Br 18.44 Gef. C 72.17 H 5.75 Br 18.15

9,13b-Dihydro-6-methoxy-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-13b-ylum-tri-bromid (**21** · Br₃): Die Lösung von 200 mg (0.55 mmol) **5b** in 20 ml Tetrachlormethan wird unter Bestrahlen mit einer Photolampe tropfenweise mit 1.5 ml einer 0.55 M Bromlösung (Tetrachlormethan) versetzt. Unter HBr-Entwicklung entsteht zunächst eine schmutzig-braungrüne Suspension, welche sich nach etwa 15 min unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlages klärt. Man saugt ab und wäscht mit Tetrachlormethan/Petrolether (60–70 °C): 190 mg (58%) Tribromid, schwarzes Kristallpulver, welches sich bei 160–162 °C unter starkem Aufblähen zersetzt (Bromentwicklung). (Aus der Mutterlauge werden nach Eindampfen und Umkristallisieren 110 mg der kernbromierten Verbindung **6** erhalten (IR-Vergleich).) **21** ist völlig unlöslich in unpolaren Solventien wie Petrolether, Benzol oder Tetrachlormethan, löst sich aber gut in Chloroform, Methylenchlorid oder Aceton mit schwarzroter Farbe. Es läßt sich bisweilen aus Chloroform bei ganz vorsichtigem Eindampfen kristallisieren, fällt ansonsten aber als schwarze ölige Masse aus, welche allmählich erstarrt. Wird die Brommenge bei obiger Reaktion erhöht, so wird lediglich dunkles schmieriges Produkt erhalten, ebenso dann, wenn die Reaktionstemp. erniedrigt wird.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.66, 1.93 je (s, breit, 3 H, CH₃); 2.12 (s, 6 H, breit, CH₃); 4.15 (s, 3 H, OCH₃); 7.56–8.35 (m). Tieftemperaturspektren bis 0 °C zeigen lediglich Verschärfung der Signale. Zwischen +36 und +50 °C erfolgt Koaleszenz der Methylsignale zu 2 Signalen. – (80 °C, OMS): δ = 1.81 (s, breit, 6 H, CH₃); 1.94 (s, verbreitert, 6 H, CH₃); *T*_{c1} ≈ 43 °C; Δ*v* = 14 Hz; Δ*G*[‡] ≈ 16.4 (68.5) kcal(kJ)/mol; *T*_{c2} ≈ 48 °C; Δ*v* = 29 Hz, Δ*G*[‡] ≈ 16.2 (67.7) kcal(kJ)/mol. – (Nitrobenzol, OMS, 135 °C): δ = 1.66, 1.82 je (s, scharf, 6 H, CH₃).

C₂₆H₂₅Br₃O (593.2) Ber. C 52.64 H 4.25 Gef. C 51.47 H 4.14

100 mg (0.17 mmol) **21** · Br₃ werden in 10 ml Methylenchlorid gelöst und mit überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid versetzt, wobei sich die dunkle Lösung entfärbt. Nach Eindampfen im Rotationsverdampfer und Umkristallisieren aus Methanol: 40 mg (66%) **5b** (IR-Vergleich).

9,13b-Dihydro-6,13b-dimethoxy-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen (**17**)

Oxidation von **5b** mit Salpetersäure/Natriumnitrit: 300 mg (0.84 mmol) **5b** werden unter Erhitzen in 15 ml Dioxan/Wasser (4:1) gelöst und mit 0.5 ml 0.7 M HNO₃ versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich augenblicklich rot, bei Zugabe einer Spatelspitze Natriumnitrit sofort schwarz.

Da nach 4 h Rühren laut DC noch weitgehend Ausgangsmaterial vorliegt, wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das DC (Cyclohexan/Chloroform 3:1) zeigt jetzt neben dem Startfleck einen intensiven roten Produktfleck mit höherem R_F -Wert. Man hydrolysiert mit Wasser, wobei sich die tiefschwarze Reaktionslösung nach olivgrün aufhellt und ein roter Niederschlag ausfällt: 170 mg einer amorphen nicht kristallisierbaren Substanz, welche beim Versuch der Reinigung mittels präp. DC in mehr als zehn farbige Zonen aufspaltet (von grün über rot bis violett). Man verzichtet daher auf eine weitere Aufarbeitung. Aus der Mutterlauge werden nach Extraktion mit Methylchlorid 80 mg (26%) eines bräunlichen Öls erhalten, welches mit Methanol sofort zu **17** reagiert.

Oxidation von 5b mit Chromsäureanhydrid/Eisessig: 700 mg (1.97 mmol) **5b** werden in 30 ml Eisessig gelöst und mit 700 mg Chromtrioxid versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. ist eine dunkelgrüne Suspension entstanden, welche über Nacht gerührt und dann mit 400 ml Wasser hydrolysiert wird. Der ausgefallene grünbraune Niederschlag wird abgesaugt und mit Ether gewaschen. Nach Trocknen über Kaliumhydroxid/Calciumchlorid: 700 mg (96%) braungrünes amorphes Produkt, welches sich ab 115 °C zersetzt.

240 mg dieses Produkts werden mit 50 ml Methanol versetzt. Zunächst entsteht eine schwarze Schmiere, welche sich beim Rühren auflöst und beim Aufkochen zunehmend aufhellt. Beim langsamen Abdampfen des Lösungsmittels kristallisiert **17** in gelben Nadeln aus. Aus Methanol 120 mg (0.31 mmol), Schmp. 138–139 °C. **17** zersetzt sich bei längerem Kochen in Petrolether oder bei mehrtägigem Stehenlassen in Chloroform. Auf Kieselgel erfolgt sofort Grünfärbung; man muß vorsichtig bei Raumtemp. trocknen, da **17** sich sonst zersetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.79 (s, unsymmetrisch verbreitert, 6H, CH_3); 1.93 (s, 6H, breit, CH_3); 2.46 (s, 3H, 13b-O CH_3); 3.92 (s, 3H, 6-O CH_3); 6.97 (d, J = 9 Hz, 7-H); 7.2–7.8 (m). – (CDCl_3 , OMS, 70 °C): δ = 1.57, 1.69 je (s, 3H, CH_3); 1.82 (s, 6H, CH_3); 2.33, 3.79 je (s, 3H, O CH_3); 6.83 (d, J = 9 Hz, 7-H); 6.8–7.65 (m). – (CDCl_3 , –20 °C): Gemisch zweier Diastereomeren **17A**: **17B** \approx 4:1, δ = 1.73, 1.78, 1.87, 1.98 je (s, CH_3 , **A**); 1.47, 2.03 je (s, Teil der **B-CH}_3-Signale, andere unter **A**); 2.51 (s, O CH_3 , **A**); 2.32 (s, O CH_3 , **B**); 3.90 (s, O CH_3 , **A** + **B**). – MS (70 eV): m/e (rel. Int. %) = 384 (4.7, M^+); 369 (8, $\text{M} - \text{CH}_3$); 353 (100, $\text{M} - \text{OCH}_3$); 339 (10, $\text{M} - 3 \text{CH}_3$).**

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (384.5) Ber. C 84.34 H 7.34 Gef. C 83.91 H 7.73

7-Brom-9,13b-dihydro-6,13b-dimethoxy-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen (18)

Umsetzung von 5b mit Brom, Silbernitrat und Perchlorsäure: 354 mg (1.0 mmol) **5b** werden in 10 ml Essigsäure/Dioxan (5:1) mit 510 mg (3 mmol) Silbernitrat in 1.5 ml (1.1 mmol) 70proz. Perchlorsäure versetzt. Nach Zutropfen von 0.15 ml Brom entsteht eine rötliche Suspension, welche 10 h bei Raumtemp. gerührt wird. Man gibt 50 ml Wasser zu, schüttelt mit Chloroform aus und filtriert von Silbersalzen ab. Nach Ausschütteln mit wäßr. Hydrogensulfatlösung wird die über Natriumsulfat getrocknete organische Phase eingedampft. Das nicht kristallisierbare dunkle Öl wird mittels präp. DC aufgearbeitet (Laufmittel Cyclohexan: Chloroform = 2:1). Die orangefarbene Laufzone wird mit Methylchlorid extrahiert. Nach Eindampfen des Lösungsmittels kristallisiert man das Öl aus Methanol: 120 mg gelbliche Kristalle (26%) von **18**, welche sich bei 140–148 °C zersetzen.

Umsetzung von 5b mit Brom in Trimethylphosphat: 300 mg (0.85 mmol) **5b** werden in 20 ml Trimethylphosphat gelöst und tropfenweise unter Stickstoff mit 0.12 ml Brom in 1 ml Trimethylphosphat versetzt. Man rührt 2 Tage bei Raumtemp., versetzt die rote Reaktionslösung mit 50 ml Wasser und saugt das ausgefallene rötliche Produkt ab. Nach Aufnehmen in Methylchlorid wird es mit 5proz. Hydrogensulfatlauge ausgeschüttelt und die organische Phase eingedampft (Rotationsverdampfer). Das erhaltene Öl wird wie oben aufgearbeitet. Aus Methanol 90 mg (23%) **18** und 50 mg (13%) des nichtoxidierten Bromproduktes **6** (nach Eluieren der Zone mit höherem R_F -Wert).

18 färbt sich schon beim Trocknen im Ölpumpenvak. oberflächlich rot. In nichtalkohol. Lösungsmittel erfolgt allmähliche Dunkelfärbung der Lösung.

¹H-NMR (CS₂): δ = 1.53 (s, breit, 3H, CH₃); 1.75, 1.81, 1.88 je (s, 3H, CH₃); 2.31 (s, 3H, 13b-OCH₃); 3.89 (s, 3H, 6-OCH₃). – (–20°C): Diastereomerenmischung **18A**:**18B** ≈ 1:1, δ = 1.39, 1.70, 1.85, 1.89 je (s, 3H, CH₃); 1.66, 1.78 je (s, 6H, CH₃); 2.21, 2.33, 3.80, 3.87 je (s, 3H, OCH₃). – (90 MHz, CDCl₃, 60°C): δ = 1.46 (breit); 1.85, 1.87, 1.99 je (s, 3H, CH₃); 2.41, 3.96 je (s, 3H, OCH₃); 7.0–7.7 (m, 9H). – (–22°C): Diastereomerenmischung **18A**:**18B** ≈ 1:1, δ = 1.49, 1.90, 1.93, 2.00, 2.08 je (s, 3H, CH₃); 1.80 (s, breit, 9H, CH₃); 2.43, 2.52, 3.64, 3.66 je (s, 3H, OCH₃); 6.8–7.5 (m, 9H). T_c = 19°C; Δv = 8.4 Hz, ΔG[‡] = 15.4 (64.4) kcal(kJ)/mol. – MS (70 eV): m/e (rel. Int. %) = 431/433 (100, M – OCH₃); 416/418 (19, M – (OCH₃ + CH₃)); 400/402 (74, M – (OCH₃ + 2 CH₃)).

C₂₇H₂₇O₂Br (463.4) Ber. C 69.98 H 5.87 Gef. C 65.99 H 5.33

Eine exaktere analytische Bestimmung war wegen der hohen Zersetzlichkeit nicht möglich.

Umsetzung von 6 mit Perchlorsäure in Essigsäure/Dioxan: 100 mg (0.17 mmol) **6** werden in 10 ml Essigsäure/Dioxan (5:1) mit 2 ml 70proz. Perchlorsäure versetzt. Man rührt 10 h bei Raumtemp. und setzt 50 ml Wasser zu, wobei ein rötlicher Niederschlag erhalten wird. Man saugt ab und kristallisiert aus Methanol: 50 mg (68%) der Bromverbindung **18** (IR-Vergleich).

Literatur

- 1) D. Hellwinkel und M. Melan, Chem. Ber. **107**, 616 (1974).
- 2) D. Hellwinkel und W. Schmidt, Chem. Ber. **113**, 358 (1980).
- 3) ^{3a}) D. Hellwinkel und G. Aulmich, Chem. Ber. **112**, 2602 (1979). – ^{3b}) E. A. Neugebauer, D. Hellwinkel und G. Aulmich, Tetrahedron Lett. **1978**, 4871.
- 4) Röntgenstrukturanalyse für A mit Y = C(CH₃)₂ von H. Irngartinger, Heidelberg, noch unveröffentlicht.
- 5) D. Hellwinkel, G. Aulmich und M. Melan, Chem. Ber. **109**, 2770 (1976).
- 6) H. Irngartinger und W. R. K. Reibel, persönliche Mitteilung; W. R. K. Reibel, Dissertation, Univ. Heidelberg 1979.
- 7) ^{7a}) G. Aulmich, Dissertation, Univ. Heidelberg 1977. – ^{7b}) W. Warth, Forschungsbericht, Heidelberg 1979.
- 8) S. z. B. in Pretsch, Clerc, Seibl, Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer-Verlag, Berlin 1976.
- 9) Abgeschätzt nach C. W. Haigh und R. B. Mallion, Org. Magn. Reson. **4**, 203 (1972).
- 10) S. z. B. R. O. C. Norman und R. Taylor, Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds, Elsevier, Amsterdam 1965.
- 11) S. R. Hartshorn, Chem. Soc. Rev. **3**, 167 (1974); R. B. Moodie und K. Schofield, Acc. Chem. Res. **9**, 287 (1976).
- 12) Vgl. G. A. Olah, Acc. Chem. Res. **4**, 240 (1971).
- 13) D. H. Hey, Q. Rev., Chem. Soc. **25**, 483, 494 (1971); R. S. Ward, Chem. Br. **9**, 444 (1973).
- 14) H. J. Shine, Aromatic Rearrangements, S. 55, Elsevier, Amsterdam 1967.
- 15) B. Miller in Mechanisms of Molecular Migrations, Edit. B. S. Thyagarajan, Vol. 1, S. 275, Wiley-Interscience, New York 1968.
- 16) M. J. Perkins und P. Ward in Lit. ¹⁴), Vol. 4, S. 90, 94, 1971.
- 17) S. Winstein und R. F. Heck, J. Org. Chem. **37**, 825 (1972).
- 18) Auch hierfür findet sich eine Analogie in Lit. ¹⁷).
- 19) S. dazu H. P. Figeys, Tetrahedron Lett. **1966**, 4625; T. B. Cobb und J. D. Memory, J. Chem. Phys. **47**, 2020 (1967); R. H. Martin, N. Defay, H. P. Figeys, M. Flammang-Barbieux, J. P. Cosyn, N. Gelbcke und J. J. Schurter, Tetrahedron **25**, 4985 (1969); K. D. Bartle und D. W. Jones, J. Chem. Soc. A **1969**, 437.

- ²⁰⁾ Es soll darauf hingewiesen werden, daß Umlagerungen dieser Art mit überschüssigem Katalysator auch über ein thermodynamisches Gleichgewicht hinauslaufen können: *D. A. McCaulay* in *G. A. Olah*, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. II, Part 2, S. 1062, Interscience, New York 1964.
- ²¹⁾ Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Edit. *L. M. Jackman* und *F. A. Cotton*, Academic Press, Inc., New York, London 1975.
- ²²⁾ *Y. Ogata*, *H. Tezuka* und *T. Kamei*, Tetrahedron **26**, 4313 (1970).
- ²³⁾ *P. C. Myhre*, Acta Chem. Scand. **14**, 219 (1960).
- ²⁴⁾ *D. E. Pearson*, *M. G. Frazer*, *V. S. Frazer* und *C. C. Washburn*, Synthesis **1976**, 621.
- ²⁵⁾ Es wird heute allgemein akzeptiert, daß die Koaleszenztemperatur-Methode eine gute Näherung für die freie Aktivierungsenthalpie am Koaleszenzpunkt liefert: *D. Kost*, *E. H. Carlson* und *M. Raban*, J. Chem. Soc. D **1971**, 1656; *D. Kost* und *A. Zeichner*, Tetrahedron Lett. **1974**, 4533; *S. S. Eaton* und *G. R. Eaton*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3660 (1975); *I. Agranat* und *Y. Papuli*, ebenda **101**, 665 (1979).

[28/80]